

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09227553 A**

(43) Date of publication of application: **02.09.97**

(51) Int. Cl

C07D341/00

(21) Application number: **08070902**

(22) Date of filing: **04.03.96**

(30) Priority: **10.03.95 JP 07 78459
18.12.95 JP 07347503**

(71) Applicant: **COSMO SOGO KENKYUSHO:KK
COSMO OIL CO LTD**

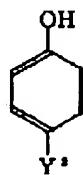
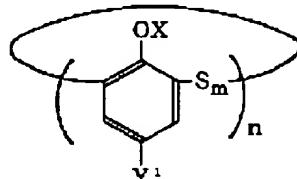
(72) Inventor: **HORI TAKASHI
KUMAGAI HITOSHI
HASEGAWA SANEJI
MUNAKATA HIROSHI
SATO YOKO
SUGAWA YOSHIHIRO**

**(54) CYCLIC PHENOL SULFIDE AND ITS
PRODUCTION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new compound useful as an intermediate for an antioxidant, catalyst, metal scavenger, sensor, separating membrane material, polymer material, light energy conversion material, functional material using recognizing ability of ion and molecule.

SOLUTION: This compound is shown by formula I (X is H, a hydrocarbon or an acyl; Y is H, a hydrocarbon, a halogenated hydrocarbon, a COR¹, an OR², a COOR³, CN, CONH₂, NO₂, an NR⁴R⁵, a halogen, an SO₄R⁶ or an SO₃R⁷; (m) is 1-7; (n) is 3; R¹ to R⁷ are each H or a hydrocarbon) such as 5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25,26,27,28-tetrahydroxy-2,8,14,20-tetrathia-[19.3.1.1^{3,7}1^{9,13}1^{15,19}]octacosa-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-dodecaene. The compound of formula I is obtained by reacting a phenol of formula II (Y² is H or a hydrocarbon) with sulfur in the presence of an alkaline (earth) metal reagent.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-227553

(43)公開日 平成9年(1997)9月2日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 7 D 341/00

識別記号

庁内整理番号

F I

C 0 7 D 341/00

技術表示箇所

(21)出願番号 特願平8-70902
(22)出願日 平成8年(1996)3月4日
(31)優先権主張番号 特願平7-78459
(32)優先日 平7(1995)3月10日
(33)優先権主張国 日本(JP)
(31)優先権主張番号 特願平7-347503
(32)優先日 平7(1995)12月18日
(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000130189
株式会社コスモ総合研究所
東京都港区芝浦1丁目1番1号
(71)出願人 000105567
コスモ石油株式会社
東京都港区芝浦1丁目1番1号
(72)発明者 堀 敬
埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コ
スモ総合研究所研究開発センター内
(72)発明者 熊谷 仁志
埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コ
スモ総合研究所研究開発センター内
(74)代理人 弁理士 折口 信五

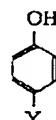
最終頁に続く

(54)【発明の名称】環状フェノール硫化物およびその製造方法

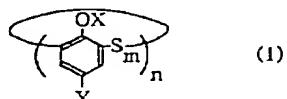
(57)【要約】

【課題】一般式(1) (式中、Xは水素原子、炭化水素基又はアシル基、Yは水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、 $-CQR^1$ 、 $-OR^2$ 、 $-COOR^3$ 、 $-CN$ 、 $-CONH_2$ 、 $-NO_2$ 、 $-NR^4R^5$ 、ハロゲン原子、 SO_4R^6 又は SO_3R^7 、mは1~7の整数、nは3以上の整数である。)で表される環状フェノール硫化物を提供する。

る。



(2)

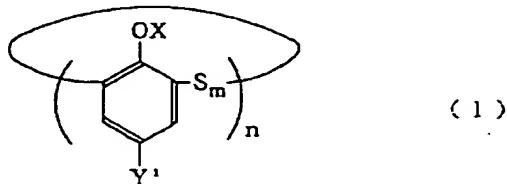


【解決手段】一般式(2) (式中、Yは水素原子又は炭化水素基である。)で表されるフェノール類と、該フェノール類1グラム当量に対し0.1グラム当量以上の単体硫黄を、該フェノール類1グラム当量に対し0.005グラム当量以上のアルカリ金属試薬及びアルカリ土類金属試薬から選ばれる少なくとも1種の金属試薬の存在下、反応させる。必要に応じ、得られた環状フェノール硫化物の水酸基、Yの置換基を他の置換基に誘導す

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)

【化1】



(式中、Xは水素原子、炭化水素基又はアシル基であり、Y¹は水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、-COR¹、-OR²、-COOR³、-CN、-CONH₂、-NO₂、-NR⁴R⁵、ハロゲン原子、-SO₂R⁶又は-SO₃R⁷であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶又はR⁷は水素原子又は炭化水素基であり、nは3以上の整数であり、mは1～7の整数であり、複数のS_mのmはそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。また、複数のX又はY¹は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。)で表されることを特徴とする環状フェノール硫化物。

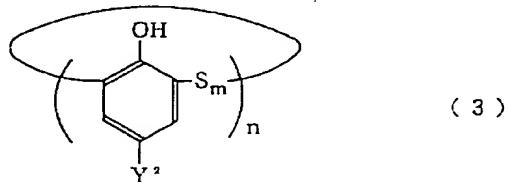
【請求項2】 一般式(2)

【化2】



(式中、Y²は水素原子または炭化水素基である。)で表されるフェノール類と、該フェノール類1グラム当量に対し0.1グラム当量以上の単体硫黄を、該フェノール類1グラム当量に対し0.005グラム当量以上のアルカリ金属試薬およびアルカリ土類金属試薬から選ばれる少なくとも1種の金属試薬の存在下、反応させることを特徴とする一般式(3)

【化3】



(式中、Y²は水素原子又は炭化水素基であり、nは3以上の整数であり、mは1～7の整数であり、複数のS_mのmはそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。また、複数のY²は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。)で表される環状フェノール硫化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、酸化防止剤、触媒、金属捕捉剤、光センサー、イオンセンサー、基質特異性センサー、分離膜材料、高分子材料、相間移動触媒、人工酵素、光エネルギー変換材料あるいはその他、イオンや分子の認識能を利用した機能性分子の中間体などとして利用できる新規な環状のフェノール硫化物、およびそのフェノール硫化物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、アルキルフェノール硫化物は、酸化防止剤（例えば、米国特許公報第2,239,534号や、米国特許公報第3,377,334号など）、ゴム硫化剤（例えば米国特許公報第3,468,961号や、米国特許公報第3,647,885号など）、ポリマー安定剤（例えば、米国特許公報第3,882,082号や、米国特許公報第3,845,013号、米国特許公報第3,843,600号など）、あるいは、防食剤（例えば、米国特許公報第3,684,587号）、さらに潤滑油添加剤であるフェネートの原料（堀ら、石油学会誌、1991、34巻446頁）などとして知られている。従来のフェノール硫化物の製造法は、フェノール類と単体硫黄を反応原料とする方法（例えば、A. J. Nealeら、*Tetrahedron*, 25巻(1969), 4593）、フェノール類、単体硫黄および塩基触媒を反応原料とする方法（例えば、米国特許公報第3,468,961号など）、フェノール類、単体硫黄および分子ハロゲンを反応原料とする方法（例えば、B. Hortlingら、*Polym. Bull.* 8巻(1982), 1）、フェノール類とアリールジスルフィド類とを塩基触媒下反応させる方法（例えば、T. Fujisawaら、*J. Org. Chem.* 33巻(1973), 687）、フェノール類とハロゲン化硫黄を反応原料とする方法（例えば、米国特許公報第2,239,534号）、およびハロゲン化フェノール類と硫化アルカリ金属試薬とを反応させる方法などが知られている。

【0003】しかしながら、これらは、2,2'-チオビス(4-アルキルフェノール)（2量体）、2-[3-(2-ヒドロキシ-5-アルキルフェニルチオ)-2-ヒドロキシ-5-アルキルフェニルチオ]-4-アルキルフェノール（3量体）、あるいは2-[3-[3-(2-ヒドロキシ-5-アルキルフェニルチオ)-2-ヒドロキシ-5-アルキルフェニルチオ]-2-ヒドロキシ-5-アルキルフェニルチオ]（4量体）などを含むオリゴマー単独、もしくはそれらを含む組成物であって、全て非環状のアルキルフェノール硫化物であり、また、それらの製造法に関するものであり、環状のフェノール硫化物については、その存在、および、その製造方法に関して推測の域を出ない状況にあった。

50 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来存在する非環状のアルキルフェノール硫化物類の2量体や3量体あるいはオリゴマー組成物とは全く異なる化合物であって、基本骨格にフェノール骨格を3以上含む新規の環状フェノール硫化物およびその製造方法を提供することを目的とする。

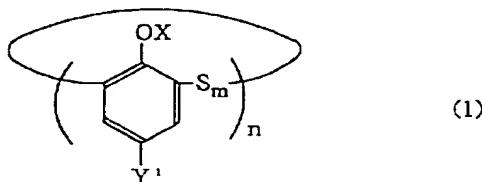
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために、各種フェノール類について、その硫化反応を検討した結果、無置換または4位に炭化水素基を有するフェノール類と特定量の単体硫黄を、アルカリ金属試薬およびアルカリ土類金属試薬から選ばれる少なくとも1種の特定量の金属試薬の存在下、反応させることにより、上記の環状フェノール硫化物の製造方法を見い出し、さらに前記環状フェノール硫化物の誘導体を製造することを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は、一般式(1)

【0007】

【化4】



【0008】(式中、Xは水素原子、炭化水素基又はアシル基であり、Y¹は水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、-COR¹、-OR²、-COOR³、-CN、-CONH₂、-NO₂、-NR⁴R⁵、ハロゲン原子、-SO₄R⁶又は-SO₃R⁷であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶又はR⁷は水素原子又は炭化水素基であり、nは3以上の整数であり、mは1～7の整数であり、複数のSₘのmはそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。また、複数のX又はY¹は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。)で表されることを特徴とする環状フェノール硫化物を提供するものである。また、本発明は、一般式(2)

【0009】

【化5】

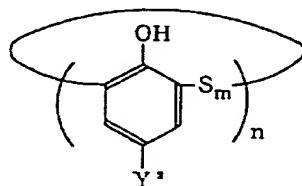


【0010】(式中、Y²は水素原子または炭化水素基である。)で表されるフェノール類と、該フェノール類1グラム当量に対し0.1グラム当量以上の単体硫黄を、該フェノール類1グラム当量に対し0.005グラム当量以上のアルカリ金属試薬およびアルカリ土類金属

試薬から選ばれる少なくとも1種の金属試薬の存在下、反応させることを特徴とする一般式(3)

【0011】

【化6】



(3)

【0012】(式中、Y²は水素原子又は炭化水素基であり、nは3以上の整数であり、mは1～7の整数であり、複数のSₘのmはそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。また、複数のY²は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。)で表される環状フェノール硫化物の製造方法を提供するものである。

【0013】以下、本発明を詳細に説明する。上記一般式(1)中のXは水素原子、炭化水素基又はアシル基である。炭化水素基の炭素数は、1以上であれば特に制限されないが、好ましくは1～50である。これらの炭化水素基としては、例えば飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、脂環式一脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、芳香族一脂肪族炭化水素基などが挙げられる。

【0014】飽和脂肪族炭化水素基の適当な具体例としては、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、tert-ペンチル、2-メチルブチル、n-ヘキシル、イソヘキシル、3-メチルベンチル、エチルブチル、n-ヘプチル、2-メチルヘキシル、n-オクチル、イソオクチル、tert-オクチル、2-エチルヘキシル、3-メチルヘプチル、n-ノニル、イソノニル、1-メチルオクチル、エチルヘプチル、n-デシル、1-メチルノニル、n-ウンデシル、1,1-ジメチルノニル、n-ドデシル、n-テトラデシル、n-ヘプタデシル、n-オクタデシル、及びエチレンやプロピレン、ブチレンの重合物あるいはそれらの共重合物より成る基などの炭化水素基などが挙げられる。

【0015】不飽和脂肪族炭化水素基の適当な具体例としては、例えばビニル、アリル、イソプロペニル、2-ブテニル、2-メチルアリル、1,1-ジメチルアリル、3-メチル-2-ブテニル、3-メチル-3-ブテニル、4-ペンテニル、ヘキセニル、オクテニル、ノネニル、デセニル基、及びアセチレンやブタジエン、イソブレンなどの重合物あるいはそれらの共重合物より成る基などが挙げられる。脂環式炭化水素基の適当な具体例としては、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、3-メチルシクロヘキシル、4-メチルシク

ロヘキシル、4-エチルシクロヘキシル、2-メチルシクロオクチル、シクロプロペニル、シクロブチニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロヘプテニル、シクロオクテニル、4-メチルシクロヘキセニル、4-エチルシクロヘキセニル基などが挙げられる。

【0016】脂環式一脂肪族炭化水素基の適當な具体例としては、例えばシクロプロピルエチル、シクロブチルエチル、シクロペンチルエチル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシルエチル、シクロヘプチルメチル、シクロオクチルエチル、3-メチルシクロヘキシルプロピル、4-メチルシクロヘキシルエチル、4-エチルシクロヘキシルエチル、2-メチルシクロオクチルエチル、シクロプロペニルブチル、シクロブチニルエチル、シクロペンテニルエチル、シクロヘキセニルメチル、シクロヘプテニルメチル、シクロオクテニルエチル、4-メチルシクロヘキセニルプロピル、4-エチルシクロヘキセニルペンチル基などが挙げられる。芳香族炭化水素基の適當な具体例としては、例えばフェニル、ナフチルなどのアリール基；4-メチルフェニル、3, 4-ジメチルフェニル、3, 4, 5-トリメチルフェニル、2-エチルフェニル、n-ブチルフェニル、tert-ブチルフェニル、アミルフェニル、ヘキシルフェニル、ノニルフェニル、2-tert-ブチル-5-メチルフェニル、シクロヘキシルフェニル、クレジル、オキシエチルクレジル、2-メトキシ-4-tert-ブチルフェニル、ドデシルフェニルなどのアルキルアリール基などが挙げられる。

【0017】芳香族一脂肪族炭化水素基の適當な具体例としては、例えばベンジル、1-フェニルエチル、2-フェニルエチル、2-フェニルプロピル、3-フェニルプロピル、4-フェニルブチル、5-フェニルペンチル、6-フェニルヘキシル、1-(4-メチルフェニル)エチル、2-(4-メチルフェニル)エチル、2-メチルベンジル、1, 1-ジメチル-2-フェニルエチル基などが挙げられる。また、アシル基の炭素数は、1以上であれば特に制限されないが、好ましくは1~40である。アシル基の適當な具体例としては、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、イソバレリル、オキサリル、サクシニル、ビバロイル、ステアロイル、ベンゾイル、フェニルプロピオニル、トルオイル、ナフトイル、フタロイル、インダンカルボニル、p-メチルベンゾイル、シクロヘキシルカルボニル基などが挙げられる。

【0018】上記一般式(1)において、Y¹は水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、-COR¹、-OR²、-COOR³、-CN、-CONH₂、-NO₂、-NR⁴R⁵、ハロゲン原子、-SO₄R⁶又は-SO₃R⁷である。ここで、Y¹の炭化水素基及び-COR¹基は、前記のXにおいて説明した炭化水素基及びアシル基と同様のものが挙げられ、好ましいものも同様であ

る。また、ハロゲン化炭化水素基は、前記のXにおいて説明した炭化水素基と同様なものにハロゲン原子が置換したものが挙げられ、好ましいものも同様である。

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶又はR⁷は水素原子又は炭化水素基である。この炭化水素基は、前記のXにおいて説明した炭化水素基と同様のものが挙げられ、好ましいものも同様である。なお、上記炭化水素基は、-CO R¹、-OR²、-COOR³、-CN、-CONH₂、-NO₂、-NR⁴R⁵、ハロゲン原子、-SO₄R⁶又は-SO₃R⁷などの官能基により置換されていてよい。ハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素の各原子のいずれでもよい。置換されるこれらの官能基は、1種でもよいし、2種以上でもよく、また単一でもよいし、2個以上の複数でもよい。mは、1~7の整数であるが、好ましくは1~5の整数であり、特に好ましくは1~3の整数である。nは3以上の整数であるが、4以上の整数が好ましく、特に5以上の整数が好ましい。nの上限値は特に制限ないが、16以下が好ましく、特に12以下が好ましい。一般式(1)において、Xは1分子中に3個以上存在するが、それらのXは、それ同一であってもよいし、異なってもよい。また、一般式(1)において、Y¹は1分子中に3個以上存在するが、それらのY¹は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

【0019】次に、本発明の環状フェノール硫化物の製造方法について説明する。本発明の環状フェノール硫化物は、一般式(2)のフェノール類と、該フェノール類1グラム当量に対し0.1グラム当量以上の単体硫黄を、該フェノール類1グラム当量に対し0.005グラム当量以上のアルカリ金属試薬およびアルカリ土類金属試薬から逸ばれる少なくとも1種の金属試薬の存在下、反応させることにより製造できる。

【0020】上記一般式(2)中、Y²は、水素原子、炭化水素基であり、炭化水素基の炭素数が特に好ましくは1~18である以外は、前記一般式(1)のXにおいて説明した炭化水素基と同様である。これらのフェノール類は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0021】フェノール類と単体硫黄の原料仕込比は、フェノール類1グラム当量に対し、単体硫黄が0.1グラム当量以上であり、好ましくは0.35グラム当量以上である。単体硫黄の原料仕込比の上限は、特に限定されないが、フェノール類1グラム当量に対し、20グラム当量以下が好ましく、特に10グラム当量以下が好ましい。この反応に用いられるアルカリ金属試薬としては、例えばアルカリ金属単体、水素化アルカリ金属、水酸化アルカリ金属、炭酸アルカリ金属、アルカリ金属アルコキシド、ハロゲン化アルカリ金属などが挙げられる。また、アルカリ土類金属試薬としては、例えばアルカリ土類金属単体、水素化アルカリ土類金属、水酸化ア

ルカリ土類金属、酸化アルカリ土類金属、炭酸アルカリ土類金属、アルカリ土類金属アルコキシド、ハロゲン化アルカリ土類金属などが挙げられる。これらのうち、アルカリ金属試薬としては、アルカリ金属単体、水素化アルカリ金属、水酸化アルカリ金属、炭酸アルカリ金属、アルカリ金属アルコキシドが好ましく、アルカリ土類金属試薬としては、アルカリ土類金属単体、水素化アルカリ土類金属、水酸化アルカリ土類金属、酸化アルカリ土類金属、炭酸アルカリ土類金属、アルカリ土類金属アルコキシドが好ましい。

【0022】アルカリ金属試薬の適當な具体例としては、例えはリチウム金属単体、ナトリウム金属単体、カリウム金属単体、水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム、リチウムブトキシド、リチウムエトキシド、ナトリウムブトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムブトキシド、カリウムエトキシドなどが挙げられる。アルカリ土類金属試薬の適當な具体例としては、例えはマグネシウム金属単体、カルシウム金属単体、水素化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化ストロンチウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、マグネシウムブトキシド、マグネシウムエトキシドなどが挙げられる。これらの金属試薬は、1種单独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。金属試薬の使用量は、フェノール類1グラム当量に対し0.005グラム当量以上であり、好ましくは0.01グラム当量以上である。金属試薬の使用量の上限は特に制限ないが、好ましくは10グラム当量以下であり、特に好ましくは5グラム当量以下である。

【0023】本発明の反応は、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。不活性ガスとしては、例えは窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガスが挙げられる。また、本発明の反応は、反応時に生成する水および硫化水素を除去しつつ行うことが好ましい。なお、反応時に生成する硫化水素を除去するためには、不活性ガス流下で反応を行うことが好ましい。この反応の反応温度は、80°C以上が好ましく、特に100°C以上が好ましい。また、反応温度の上限は、特に制限ないが、300°C以下が好ましく、特に280°C以下が好ましい。また、この反応の反応時間は、特に制限ないが、通常1~24時間にすればよい。

【0024】また、この反応には、必要に応じて溶媒を使用することが好ましい。溶媒としては特に制限ないが、好適な溶媒としては例えはヘキサデカン等の脂肪族炭化水素類、シメンやブソイドクメンなどの芳香族炭化

水素、ジフェニルエーテル、ヘキシルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、ジフェニルスルフィドなどのスルフィド類、エチレングリコール、ジエチレングリコールなどの二価アルコール類、またはそれらの混合物が挙げられる。さらに、その他の溶媒でも、反応時および製品の用途面で無害であれば用いることができる。なお、反応原料を均一化するために、反応当初に水を加えてもよい。上記反応の反応混合物を硫酸

10 水溶液や塩酸水溶液などの酸性水溶液で加水分解することにより、本発明の反応生成物が得られる。反応生成物が、2種以上の環状フェノール硫化物の混合物である場合は、通常の分離手段によって、例えはカラムクロマトグラフィー、再結晶法など、又はこれらの組み合わせなどにより分離精製すればよい。

【0025】上記製造方法の生成物は、一般式(3)で表される環状フェノール硫化物である。一般式(3)において、mは、1~7の整数であるが、1~5が生成し易い。nは3以上の整数である。nの上限値は特に制限

20 ないが、16以下がより生成し易く、特に12以下が生成し易い。上記一般式(3)中、Y²は、前記一般式(2)と同様である。また、一般式(3)において、Y²は1分子中に3個以上存在するが、それらのY²は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。また、一般式(3)において、Smは1分子中に3個以上存在するが、それらのSmの各mは、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

【0026】また、生成した環状フェノール硫化物のフェノール性水酸基の水素原子は、一般式(1)のXに転換されてもよい。この転換方法としては、環状フェノール硫化物のフェノール性水酸基の水素原子を、アセチルクロリドや無水酢酸などのアシル化剤により、アシル基に転換する方法が挙げられる。また、環状フェノール硫化物のフェノール性水酸基の水素原子をアルカリ金属に置換し、これをハロゲン化炭化水素と反応させるウイリアムソン反応により、炭化水素基に転換する方法が挙げられる。

【0027】さらに、生成した環状フェノール硫化物の置換基であるY²は、例えは一般式(1)のY¹に記載されているような他の置換基に転換されてもよい。Y²を他の置換基に転換させる方法としては、前記一般式

(3)のY²がアルキル基である環状フェノール硫化物を、塩化アルミニウム、コバルト酸化物触媒などにより、脱アルキル化して、水素に転換する方法が挙げられる。また、Y²を他の置換基に転換させる他の方法としては、この脱アルキル化した環状フェノール硫化物に、ニトロ4フッ化ボロンや硝酸などの適當なニトロ化剤を作用させることにより、ニトロ基に転換する方法が挙げられる。ニトロ基は、鉄/塩酸などの適當な還元剤を用いて還元することにより、アミノ基に転換できる。ま

た、さらに亜硝酸ナトリウムなどを用いてジアゾ化し、これを塩酸などの存在下、塩化銅などの適当なハロゲン化剤、シアノ化剤あるいは水を作用させることにより、それぞれハロゲン基、シアノ基あるいは水酸基に転換できる。また、水酸基は、硫酸などの硫酸エステル化剤を作用させることにより、酸性硫酸エステル基に転換できる。さらに、水酸基は、ナトリウムなどのアルカリ金属フェノキシドにし、ハロゲン化アルキルを作用させて、アルキルエーテルに転換できる。

【0028】脱アルキル化した環状フェノール硫化物に発煙硫酸などを作成させることにより、スルホン酸基に転換できる。また、脱アルキル化した環状フェノール硫化物に、必要ならばルイス酸などの触媒の共存下、酸ハロゲン化物を反応させることにより、アシル基に転換する方法が挙げられる。Y²をその他の置換基に転換させる他の方法としては、環状アルキルフェノール硫化物を、過マンガン酸化合物などの適当な酸化剤を用いて酸化することにより、カルボキシル基に転換する方法が挙げられる。これはアルコールと反応させることにより、エステル基に転換できる。また、カルボキシル基は、アミンと反応させることにより、アミド基に転換できる。

【0029】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。ただし、本発明はこれらの例によっては何ら限定されるものではない。

実施例1

4-tert-ブチルフェノール45.2gに、単体硫黄14.4g及び水酸化ナトリウム3.0gを加え、窒素気流中、攪拌しながら、4時間かけて徐々に230℃に加熱し、2時間さらに攪拌を続けた。この間、反応で生成する水及び硫化水素を除去した。反応中に留出した水は約0.8gであり、反応により生成した硫化水素は約6gであった。反応混合物の色は極暗い赤(5R 2/2.5)(色名はJIS Z 8102準拠)であった。この反応混合物を室温にまで冷却し、エーテル50.0mlを加え、1規定の硫酸で十分加水分解した。分液したエーテル槽からエーテルを留去して得られた反応混合物の質量分析の結果、一般式(3)においてn=4、m=1、Y³=tert-ブチルを主成分とし、n=3～15に分布を持つ環状フェノール硫化物の混合物の生成が認められた。この反応混合物をさらにシリカゲルクロマトグラフィー(ヘキサン/クロロホルム)により分割し、粗生成物を得、これをクロロホルム/アセトンから再結晶させたところ、一般式(3)においてn=4、m=1、Y³=tert-ブチルである環状フェノール硫化物4.32gを単離した。tert-ブチルフェノール基準の単離収率は11%であった。単離した生成物は、無色透明の結晶の5.11.17.23-テトラ-tert-ブチル-2.5.26.27.28-テトラヒドロキシ-2.8.14.20-テトラチア[1.9.

3.1.1^{3.7}1^{9.13}1^{15.19}]オクタコサ-1(25).3.5.7(28).9.11.13(27).15.17.19(26).21.23-ドデカエン(I)であった。

【0030】この生成物(I)の分析値を以下に示す。

融点:320～322℃、IR(KRS-5):3324(OH伸縮),2962(CH伸縮)cm⁻¹、¹H NMR(CDCl₃)δ:9.60(s,1,OH),7.64(s,2,ArH),1.22(s,9,C(CH₃)₃)ppm,¹³C NMR(CDCl₃)δ:155.6,144.7,136.4,120.5(Ar),34.2(C(CH₃)₃),31.3(C(CH₃)₃)ppm,MS m/z:720(M⁺)、元素分析値% 理論値 for C₄₀H₄₈O₄S₄:C,66.62;H,6.71;S,17.79、測定値:C,66.37;H,6.57;S,17.22

【0031】実施例2

実施例1においてテトラエチレングリコールジメチルエーテル19mlを用いた以外は、実施例1と同様にして、4-tert-ブチルフェノール64.5g、単体硫黄27.5g、水酸化ナトリウム17.2gを反応させ、さらに加水分解、エーテル抽出の後、カラムクロマトグラフィー(ヘキサン/クロロホルム)とクロロホルム/アセトンからの再結晶を組合せて分離操作を行ったところ、一般式(3)においてn=4、m=1、Y³=tert-ブチルである環状フェノール硫化物(生成物(I)に同じ)37.9gを単離した。tert-ブチルフェノール基準の単離収率は49%であった。

【0032】実施例3

実施例1において水酸化ナトリウムの代わりに水酸化バリウムを用いた以外は、実施例1と同様にして、4-tert-ブチルフェノール52.3g、単体硫黄22.3g、水酸化バリウム(8水和物)27.6gを反応させ、さらに加水分解、エーテル抽出の後、カラムクロマトグラフィー(エーテル/クロロホルム)とクロロホルム/アセトンからの再結晶による分離精製操作を行ったところ、一般式(3)においてn=5、m=1、Y³=tert-ブチルである環状フェノール硫化物(I)3.04gを単離した。tert-ブチルフェノール基準の単離収率は5%であった。

【0033】この生成物(I)の分析値を以下に示す。

¹H NMR(CDCl₃)δ:7.47(s,2,ArH),1.21(s,9,C(CH₃)₃)ppm,¹³C NMR(CDCl₃)δ:154.3,144.1,133.6,119.6(Ar),34.2(C(CH₃)₃),31.3(C(CH₃)₃)ppm,MS m/z:900(M⁺)、元素分析値%理論値 for C₄₀H₄₈O₄S₄:C,66.62;H,6.71;S,

1 : S, 17.04

【0034】実施例4

反応時間を8時間とした以外は、実施例3と同様の方法で反応した後、シリカゲルクロマトグラフィー（ヘキサン／クロロホルム）により粗生成物を得、これをクロロホルム／アセトンで再結晶させたところ、白色粉末の
 5, 11, 17, 23, 29, 35-ヘキサ-tert-ブチル-37, 38, 39, 40, 41, 42-ヘキサヒドロキシ-2, 8, 14, 20, 26, 32-ヘキサチア [31. 3. 1. 1^{3.7}1^{9.13}1^{15.19}1^{21.25}1^{27.31}] ドテトラコンター-1 (37), 3, 5, 7 (42), 9, 11, 13 (41), 15, 17, 19 (40), 21, 23, 25 (39), 27, 29, 31 (38), 33, 35-オクタデカエン（IV）を1.09 g 得た。

【0035】この生成物（IV）は、一般式（3）において、m=1, n=6, Y³=tert-ブチル基の環状フェノール硫化物である。この生成物（IV）の分析値を以下に示す。

¹H NMR (CDCl₃) δ: 9. 18 (s, 1, OH), 7. 59 (s, 2, ArH), 1. 23 (s, 9, C(CH₃)₃) ppm, ¹³C NMR (CDCl₃) δ: 155. 3, 144. 4, 135. 4, 120. 4 (Ar), 34. 2 (C(CH₃)₃), 31. 3 (C(CH₃)₃) ppm, MS m/z: 1080 (M⁺)、元素分析値 % 理論値 for C₆₀H₇₂O₆S: C, 66. 62; H, 6. 71; S, 17. 79、測定値: C, 66. 20; H, 6. 57; S, 17. 12

【0036】実施例5

4-tert-オクチルフェノール47.7 g（純度95%）に、単体硫黄10.6 g及び水酸化ナトリウム4.4 gを加えた。窒素気流中、攪拌しながら、この懸濁液を130°Cに保ち、2時間反応させた。この時、反応混合物の色は濃い赤（5R 2.5/9）であった。さらに、170°Cに昇温し、2時間、またさらに250°Cに昇温し3時間30分反応させた。この間、反応により生成する水および硫化水素を除去した。反応混合物の色相はごく暗い赤色（5R 2/2.5）であった。反応中留出した水は約1.5 gであり、反応で生成した硫化水素は約5 gであった。この反応混合物にエーテル層からエーテルを留去して得られた反応混合物の質量分析の結果、一般式（3）においてn=4, m=1, Y³=tert-オクチルを主成分とし、n=3~7に分布を持つ環状フェノール硫化物の混合物の生成が認められた。この反応混合物をさらにシリカゲルクロマトグラフィー（ヘキサン／クロロホルム）により分割し、粗生成物を得、これをクロロホルム／アセトンから再結晶させたところ、一般式（3）においてn=4, m=1, Y³=tert-オクチルである環状フェノール硫化物

12 (V) 2.98 gを単離した。tert-オクチルフェノール基準の単離収率は8%であった。

【0037】この生成物（V）の分析値を以下に示す。
 融点: 243~245°C, IR (KRS-5) : 3290 (OH伸縮), 2954 (CH伸縮) cm⁻¹, ¹H NMR (CDCl₃) δ: 9. 20 (s, 1, OH), 7. 57 (s, 2, ArH), 1. 59 (s, 2, CH₂), 1. 24 (s, 6, CH₃), 0. 56 (s, 9, C(CH₃)₃) ppm, ¹³C NMR (CDCl₃) δ: 155. 1, 143. 4, 136. 6, 120. 4 (Ar), 57. 0 (CH₂), 38. 0 (Ar-C), 32. 3 (C(CH₃)₃), 31. 7 (C(CH₃)₃), 31. 2 (Ar-C(CH₃)₂) ppm, MS m/z: 944 (M⁺)、元素分析値 % 理論値 for C₆₆H₈₀O₄S₄: C, 71. 14; H, 8. 53; S, 13. 57、測定値: C, 70. 74; H, 8. 34; S, 13. 10

【0038】実施例6

実施例1で得られた 5, 11, 17, 23-テトラ-tert-ブチル-25, 26, 27, 28-テトラヒドロキシ-2, 8, 14, 20-テトラチア [19. 3. 1. 1^{3.7}1^{9.13}1^{15.19}] オクタコサ-1 (25), 3, 5, 7 (28), 9, 11, 13 (27), 15, 17, 19 (26), 21, 23-ドデカエン5 gを無水酢酸120ミリリットルに懸濁させ、これに濃硫酸を2滴滴下した。還流下、24時間保った後、水1リットルを加え、ろ過残をさらに水で洗浄した。これをアセトンに溶解し、ろ過により不溶分を除いた後アセトンを留去すると、白色粉末の25, 26, 27, 28-テトラアセトキシ-5, 11, 17, 23-テトラ-tert-ブチル-2, 8, 14, 20-テトラチア [19. 3. 1. 1^{3.7}1^{9.13}1^{15.19}] オクタコサ-1 (25), 3, 5, 7 (28), 9, 11, 13 (27), 15, 17, 19 (26), 21, 23-ドデカエン（VI）を4.2 g 得た。

【0039】この生成物（VI）は、一般式（1）において、m=1, n=4, X=アセチル基、Y¹=tert-ブチル基の環状フェノール硫化物である。この生成物（VI）の分析値を以下に示す。

IR (KRS-5) : 2964 (CH伸縮), 1769 (C=O伸縮) cm⁻¹, ¹H NMR (CDCl₃) δ: 7. 45 (s, 2, ArH), 1. 58 (s, 3, CH₃CO₂-), 1. 29 (s, 9, C(CH₃)₃) ppm, ¹³C NMR (CDCl₃) δ: 166. 0 (C=O), 149. 6, 149. 2, 128. 5, 128. 3 (Ar), 34. 8 (C(CH₃)₃), 31. 3 (C(CH₃)₃), 19. 6 (CH₃CO₂-) ppm, MS m/z: 888 (M⁺)、元素分析値 % 理論値 for C₈₄H₁₀₀O₈S₄: C, 64. 83; H, 6. 35; S, 14. 42、測定値: C, 64. 35; H,

6. 22 : S, 13. 95

【0040】実施例7

NaH (6.0質量%鉱油溶液) 0.5gを無水n-ヘキサンで洗浄した後、無水ジメチルホルムアミド(DMF) 5mlを加え攪拌した。無水トルエン50mlに実施例1で得られた5, 11, 17, 23-テトラ-tert-ブチル-25, 26, 27, 28-テトラヒドロキシ-2, 8, 14, 20-テトラチア[19. 3. 1. 1^{3. 7}1^{9. 13}1^{15. 19}]オクタコサー-1(25), 3, 5, 7(28), 9, 11, 13(27), 15, 17, 19(26), 21, 23-ドデカエン(I) 1.0gを溶解させ、これを上記の分散溶液中に滴下した。室温で2時間攪拌した後、ヨウ化メチル5mlを加え、室温でさらに2時間、その後60°Cで30分間、80°Cで1時間攪拌し、120°Cで2時間還流加熱した。放冷後、これに1Nの塩酸50mlを加え、トルエンで抽出を行った。この溶液を1.0質量%チオ硫酸ナトリウム水溶液、さらに、蒸留水で洗浄し、溶媒を留去することにより反応混合物1.30gが得られた。この反応混合物をメタノール、次いで、アセトンにて洗浄した。残渣の不溶分をクロロホルムに溶解させ、不溶分をろ過により除去し、溶媒を留去し、白色結晶1.13gを得た。この粗精製物を、さらに、クロロホルム6mlに溶解し、アセトン50mlを加えて、析出した結晶0.83gをろ過することにより得た。この結晶0.73gをクロロホルムで再結晶し目的とする5, 11, 17, 23-テトラ-tert-ブチル-25, 26, 27, 28-テトラメトキシ-2, 8, 14, 20-テトラチア[19. 3. 1. 1^{3. 7}1^{9. 13}1^{15. 19}]オクタコサー-1(25), 3, 5, 7(28), 9, 11, 13(27), 15, 17, 19(26), 21, 23-ドデカエン(VIII) 0.53gを得た。

【0041】この生成物(VIII)は、一般式(1)において、m=1、n=4、X=メチル基、Y¹=tert-ブチル基の環状フェノール硫化物である。以下に物性を示す。

無色透明結晶、融点：295～298°C、MS m/z: 776(M⁺)、¹H NMR(CDCl₃) δ: 7.44(s, 2, ArH), 3.45(s, 3, OC₂H₅), 1.24(s, 9, C(CH₃)₃) ppm、¹³C NMR(CDCl₃) δ: 158, 5, 145, 9, 131, 3, 129, 1(Ar), 59, 0(OC₂H₅), 34, 1(C(CH₃)₃), 31, 2(C(CH₃)₃) ppm、IR(KBr) ν: 2962(CH伸縮), 1579, 1543(芳香族CC伸縮) cm⁻¹、元素分析値 % 理論値 for C₂₄H₁₆O₄S₄: C, 58.04; H, 3.25; S, 25.83、測定値: C, 58.60; H, 3.40; S, 24.97

【0042】実施例8

実施例1で得られた5, 11, 17, 23-テトラ-tert-

ert-ブチル-25, 26, 27, 28-テトラヒドロキシ-2, 8, 14, 20-テトラチア[19. 3. 1. 1^{3. 7}1^{9. 13}1^{15. 19}]オクタコサー-1(25), 3, 5, 7(28), 9, 11, 13(27), 15, 17, 19(26), 21, 23-ドデカエン(I) 3.84gと塩化アルミニウム1.0gとをトルエン200mlに加えた。この溶液を55°Cで24時間反応させた。反応混合物を1Nの塩酸120mlで処理し、トルエンで抽出した。これはFD-MSスペクトルの測定から、化合物(I)の4つのブチル基のうちそれぞれ1, 2, 3および4ケが脱離した化合物の混合物であることを確認した。この溶液を多量のエーテルにて晶析させ、得られた結晶をろ別し、トルエンから再結晶させ、溶媒を減圧条件下除去することにより目的とする25, 26, 27, 28-テトラヒドロキシ-2, 8, 14, 20-テトラチア[19. 3. 1. 1^{3. 7}1^{9. 13}1^{15. 19}]オクタコサー-1(25), 3, 5, 7(28), 9, 11, 13(27), 15, 17, 19(26), 21, 23-ドデカエン(VIII) 0.05gを得た。この生成物(VIII)は、一般式(1)において、m=1、n=4、X=H、Y¹=Hの環状フェノール硫化物である。以下に物性を示す。

【0043】白色結晶、MS m/z: 496(M⁺)、¹H NMR(CDCl₃) δ: 9.45(OH), 7.61(d, 2, J=8Hz, ArH), 6.75(t, 1, J=8Hz, ArH) ppm、¹³C NMR(CDCl₃) δ: 157, 9, 139, 3, 121, 7, 120, 9(Ar) ppm、元素分析値 % 理論値 for C₂₄H₁₆O₄S₄: C, 58.04; H, 3.25; S, 25.83、測定値: C, 58.60; H, 3.40; S, 24.97

【0044】実施例9

実施例8で得られた25, 26, 27, 28-テトラヒドロキシ-2, 8, 14, 20-テトラチア[19. 3. 1. 1^{3. 7}1^{9. 13}1^{15. 19}]オクタコサー-1(25), 3, 5, 7(28), 9, 11, 13(27), 15, 17, 19(26), 21, 23-ドデカエン(VIII) 1.49gをクロロホルム250mlに溶解した。この溶液に、N-プロモスクシンイミド(NBS) 4.86gを加え、室温で10時間攪拌した後、この溶液を62時間放置した。これを5質量%NaHSO₃で処理し、得られた析出物をろ過することにより、結晶1.62gを得た。さらに、この結晶1.23gをクロロホルム250mlに溶解させ、NBS 0.68gを加え、同様に反応および分離操作を行い、目的生成物である5, 11, 17, 23-テトラブロモ-25, 26, 27, 28-テトラヒドロキシ-2, 8, 14, 20-テトラチア[19. 3. 1. 1^{3. 7}1^{9. 13}1^{15. 19}]オクタコサー-1(25), 3, 5, 7(28), 9, 11, 13(27), 15, 17, 19(26), 21, 23-ドデカエン(VII) 0.53gを得た。

23-ドデカエン (IX) 0.28 gを得た。これは一般式 (1)において、m=1, n=4, X=H, Y¹=Brの環状フェノール硫化物である。以下に物性を示す。

橙色結晶、MS m/z : 808 (M⁺) , 810 (M⁺+2), 812 (M⁺+4), 814 (M⁺+6), 816 (M⁺+8), ¹H NMR (CDCl₃) δ : 7.77 (s, ArH) ppm、元素分析値 % 理論値 for C₂₄H₁₂Br₄O₄S₄: C, 35.49; H, 1.49; Br, 39.35; S, 15.79、測定値: C, 35.39; H, 1.46; Br, 39.28; S, 15.69

【0045】実施例10

実施例8で得られた25, 26, 27, 28-テトラヒドロキシ-2, 8, 14, 20-テトラチア [19.3.1.1^{3.7}1^{9.13}1^{15.19}] オクタコサー-1 (25), 3, 5, 7 (28), 9, 11, 13 (27), 15, 17, 19 (26), 21, 23-ドデカエン (VIII) 0.49 gと塩化アルミニウム1.33 gとをニトロベンゼン20mlに加え、この溶液に、塩化ベンゾイル1.41 gを約5分かけて滴下し、室温で24時間攪拌した。この反応溶液を36質量%塩酸1mlを蒸留水20mlで薄めた水溶液で処理した。ここに、150mlのエーテルを加え、析出する結晶をろ過により取り除き、ろ液をエーテルで抽出し、溶媒を減圧条件下、除去することにより目的とする5, 11, 17, 23-テトラベンゾイル-25, 26, 27, 28-テトラヒドロキシ-2, 8, 14, 20-テトラチア [19.3.1.1^{3.7}1^{9.13}1^{15.19}] オクタコサー-1 (25), 3, 5, 7 (28), 9, 11, 13 (27), 15, 17, 19 (26), 21, 23-ドデカエン (X) 0.83 gを得た。これは一般式 (1)において、m=1, n=4, X=H, Y¹=ベンゾイル基の環状フェノール硫化物である。以下に物性を示す。

白色結晶、MS m/z : 912 (M⁺) , 元素分析値 % 理論値 for C₅₂H₃₂O₈S₄: C, 68.40; H, 3.53; S, 14.05、測定値: C, 68.32; H, 3.51; S, 13.96

【0046】実施例11

実施例8で得られた25, 26, 27, 28-テトラヒドロキシ-2, 8, 14, 20-テトラチア [19.3.1.1^{3.7}1^{9.13}1^{15.19}] オクタコサー-1 (25), 3, 5, 7 (28), 9, 11, 13 (27), 15, 17, 19 (26), 21, 23-ドデカエン (VIII) 0.78 gに濃硫酸10mlを加え、80°Cで4時間反応させ、先ずスルホン化を行った。このまま放冷し、水18ml加えた後、氷水で冷やしながら、60質量%硝酸1.0mlを徐々に滴下した。滴下終了後、室温でさらに12時間攪拌を続けた。これにより得られた析出物をろ過し、水でよく洗浄、乾燥したところ

目的化合物である25, 26, 27, 28-テトラヒドロキシ-5, 11, 17, 23-テトラニトロ-2, 8, 14, 20-テトラチア [19.3.1.1^{3.7}1^{9.13}1^{15.19}] オクタコサー-1 (25), 3, 5, 7 (28), 9, 11, 13 (27), 15, 17, 19 (26), 21, 23-ドデカエン (XI) 0.10 gが得られた。この生成物 (XI) は、一般式 (1)において、m=1, n=4, X=H, Y¹=ニトロ基の環状フェノール硫化物である。以下に物性を示す。

10 白色粉末、MS m/z : 676 (M⁺) , ¹H NMR (Me₂SO-d₆) δ : 8.43 (s, ArH) ppm、元素分析値 % 理論値 for C₂₄H₁₂N₄O₁₂S₄: C, 42.60; H, 1.79; N, 8.28; S, 18.96、測定値: C, 42.51; H, 1.76; N, 8.23; S, 18.88

【0047】実施例12

4-フェニルフェノール4.8, 1 gをジフェニルエーテル31.7mlに溶解した。この溶液に、単体硫黄25.6 gおよび水酸化ナトリウム8 gを加えた。窒素気流中、攪拌し、反応で生成する水および硫化水素を除去しながら、4時間かけて徐々に230°Cに加熱し、2時間さらに攪拌を続けた。この反応混合物を室温まで冷却した後、エーテルで希釈し、1規定の硫酸により中和した。得られた析出物をジオキサンから再結晶し、これをさらにクロロホルム/エーテルから再結晶させたところ25, 26, 27, 28-テトラヒドロキシ-5, 11, 17, 23-テトラフェニル-2, 8, 14, 20-テトラチア [19.3.1.1^{3.7}1^{9.13}1^{15.19}] オクタコサー-1 (25), 3, 5, 7 (28), 9, 11, 13 (27), 15, 17, 19 (26), 21, 23-ドデカエン (XII) 15.53 gが得られた。

この生成物 (XII) は、一般式 (1)において、m=1, n=4, X=H, Y¹=フェニル基の環状フェノール硫化物である。以下に物性を示す。

白色粉末、¹H NMR (CDCl₃) δ : 9.66 (s, 1, OH), 7.89 (s, 2, ArH), 7.43 (d, 2, J=8Hz, PhH), 7.39 (t, 2, J=8Hz, PhH), 7.31 (t, 1, J=8Hz, PhH) ppm、¹³C NMR (CDCl₃) δ : 157.2, 138.9, 137.9, 135.4, 128.9, 127.5, 126.8, 121.2 (Ar) ppm、MS m/z : 800 (M⁺) , 元素分析値 % 理論値 for C₄₈H₃₆O₄S₄: C, 71.97; H, 4.03; S, 16.01、測定値: C, 71.87; H, 4.00; S, 15.92

【0048】実施例13

実施例1において水酸化ナトリウムの代わりに水酸化リチウムを用い、また、テトラエチレングリコールジメチルエーテルおよびテトラデカンを混合溶媒として50ml用いた以外は実施例1と同様にして、4-tert-

ブチルフェノール90.3g、単体硫黄57.6g、水酸化リチウム(1水和物)3.85gを反応させた。反応混合物を加水分解し、エーテル抽出、エーテル留去の後、クロロホルムに溶解させ、カラムクロマトグラフィー(ヘキサン/クロロホルム)を行った。質量分析の結果、一般式(3)においてn=5~12に分布を持つ環状フェノール硫化物の混合物を含むフラクションが認められた。このフラクションをGPC(クロロホルム)によりさらに分割したところ、一般式(3)においてn=8、m=1、Y³=tert-ブチル基である目的生成物の5, 11, 17, 23, 29, 35, 41, 47-オクタ-tert-ブチル-49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56-オクタヒドロキシ-2, 8, 14, 20, 26, 32, 38, 44-オクタチア[43.3.1.1^{3.7}1^{9.13}1^{15.19}1^{21.25}1^{27.31}1^{33.37}1^{39.43}]ヘキサベンタコンタ-1(49), 3, 5, 7(56), 9, 11, 13(55), 15, 17, 19(54), 21, 23, 25(53), 27, 29, 31(52), 33, 35, 37(51), 39, 41, 43(50), 45, 47-テトラコサエン(XIII)0.97gが得られた。この化合物(XIII)の物性を以下に示す。

MS m/z: 1440(M⁺)、元素分析値 % 理論値 for C₃₀H₄₆O₈S₈: C, 66.62; H, 6.71; S, 17.79、測定値: C, 66.25; H, 6.67; S, 17.20

【0049】応用例1

実施例6で製造した25, 26, 27, 28-テトラアセトキシ-5, 11, 17, 23-テトラ-tert-ブチル-2, 8, 14, 20-テトラチア[19.3.1.1^{3.7}1^{9.13}1^{15.19}]オクタコサー-1.(25), 3, 5, 7(28), 9, 11, 13(27), 15, 17, 19(26), 21, 23-ドデカエン(VI)を用いて、これを有機溶媒に溶解させて、Naイオンを含む水溶液と接触させることにより、Naイオンの抽出を行った。上記環状フェノール硫化物(VI)7.64mgをエーテル20ミリリットル中に溶解した。これと、Naイオンを10ppm含む水溶液20ミリリットルを100ミリリットル用分液ロートに入れ、5時間振とうした。比較のために、上記環状フェノール硫化物(VI)を含まないエーテル20ミリリットルとNaイオン10ppmを含む水溶液20ミリリットルについても、同様にして5時間振とうした。それぞれの試料を3*

フロントページの続き

(72)発明者 長谷川 実治

埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コスモ総合研究所研究開発センター内

*0分間静置した後、水溶液中のイオン濃度をイオン電極を用いて測定した。その結果、上記環状フェノール硫化物(VI)を含まない場合の実験後の水溶液中のNaイオン濃度に対して、上記環状フェノール硫化物(VI)を含む場合の実験後の水溶液中のNaイオン濃度は減少し、その減少率は31.6%であった。このことから、上記環状フェノール化合物(VI)を含む有機相とNaイオンを含む水相とを接触させることにより、Naイオンを有機相に抽出することができる事が分かる。

10 【0050】応用例2

実施例1で製造した5, 11, 17, 23-テトラ-tert-ブチル-25, 26, 27, 28-テトラヒドロキシ-2, 8, 14, 20-テトラチア[19.3.1.1^{3.7}1^{9.13}1^{15.19}]オクタコサー-1(25), 3, 5, 7(28), 9, 11, 13(27), 15, 17, 19(26), 21, 23-ドデカエン(I)を用いて、これをガソリンに少量添加し、誘導期間試験(GM6141-Mに準拠)により、酸化安定性を評価した。フェノール・アミン系酸化防止剤を50ppm含む分解系ガソリンに、上記環状フェノール硫化物(I)を10ppm含むように添加した。Cuイオン2ppm共存下、酸素圧7kg/cm²および温度100℃の条件下において誘導期間試験を行い、酸素圧降下の変曲点を誘導期間として測定した。なお、比較サンプル1としてフェノール・アミン系酸化防止剤を5.0ppm含む分解系ガソリンをそのまま、また、比較サンプル2としてフェノール・アミン系酸化防止剤をさらに増加させて100ppmとしたものを用いた。その結果、上記環状フェノール硫化物(I)10ppmを添加したサンプルは誘導期間が190分であり、比較サンプル1の60分および比較サンプル2の70分をそれぞれ大きく上回る結果となった。このことから、環状フェノール硫化物は酸化安定性の向上に効果のあることが分かる。

【0051】

【発明の効果】本発明の環状フェノール硫化物は、フェノール骨格を硫黄原子によって連結させ、環状結合を形成している全く新規な化合物であり、酸化防止剤、触媒、金属捕捉剤、光センサー、イオンセンサー、基質特異性センサー、分離膜材料、高分子材料、相間移動触媒、人工酵素、光エネルギー変換材料あるいはイオンや分子の認識能を利用した機能性分子の中間体などとして有用である。

(72)発明者 宗像 浩

埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コスモ総合研究所研究開発センター内

(72)発明者 佐藤 洋子
埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コ
スモ総合研究所研究開発センター内

(72)発明者 栖川 能裕
埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コ
スモ総合研究所研究開発センター内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成11年(1999)9月21日

【公開番号】特開平9-227553

【公開日】平成9年(1997)9月2日

【年通号数】公開特許公報9-2276

【出願番号】特願平8-70902

【国際特許分類第6版】

C07D 341/00

【F I】

C07D 341/00

【手続補正書】

【提出日】平成10年10月29日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。ただし、本発明はこれらの例によっては何ら限定されるものではない。

実施例1

4-tert-ブチルフェノール45.2gに、単体硫黄14.4g及び水酸化ナトリウム3.0gを加え、窒素気流中、攪拌しながら、4時間かけて徐々に230°Cに加熱し、2時間さらに攪拌を続けた。この間、反応で生成する水及び硫化水素を除去した。反応中に留出した水は約0.8gであり、反応により生成した硫化水素は約6gであった。反応混合物の色は極暗い赤(5R 2/2.5)(色名はJIS Z 8102準拠)であった。この反応混合物を室温にまで冷却し、エーテル50.0mlを加え、1規定の硫酸で十分加水分解した。分液したエーテル層からエーテルを留去して得られた反応混合物の質量分析の結果、一般式(3)においてn=4、m=1、Y²=tert-ブチルを主成分とし、n=3～15に分布を持つ環状フェノール硫化物の混合物の生成が認められた。この反応混合物をさらにシリカゲルクロマトグラフィー(ヘキサン/クロロホルム)により分割し、粗生成物を得、これをクロロホルム/アセトンから再結晶させたところ、一般式(3)においてn=4、m=1、Y²=tert-ブチルである環状フェノール硫化物4.32gを単離した。tert-ブチルフェノール基準の単離収率は11%であった。単離した生成物は、無色透明の結晶の5.11.17.23-テトラ-tert-ブチル-25.26.27.28-テトラヒドロキシ-2.8.14.20-テトラチア[19.3.1.1^{3.7}1^{9.13}1^{15.19}]オクタコサ-1(2-

5), 3, 5, 7(28), 9, 11, 13(27), 15, 17, 19(26), 21, 23-ドデカエン(I)であった。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】実施例2

実施例1においてテトラエチレングリコールジメチルエーテル19mlを用いた以外は、実施例1と同様にして、4-tert-ブチルフェノール64.5g、単体硫黄27.5g、水酸化ナトリウム17.2gを反応させ、さらに加水分解、エーテル抽出の後、カラムクロマトグラフィー(ヘキサン/クロロホルム)とクロロホルム/アセトンからの再結晶を組合せて分離操作を行ったところ、一般式(3)においてn=4、m=1、Y²=tert-ブチルである環状フェノール硫化物(生成物(I)に同じ)37.9gを単離した。tert-ブチルフェノール基準の単離収率は49%であった。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】実施例3

実施例1において水酸化ナトリウムの代わりに水酸化バリウムを用いた以外は、実施例1と同様にして、4-tert-ブチルフェノール52.3g、単体硫黄22.3g、水酸化バリウム(8水和物)27.6gを反応させ、さらに加水分解、エーテル抽出の後、カラムクロマトグラフィー(エーテル/クロロホルム)とクロロホルム/アセトンからの再結晶による分離精製操作を行ったところ、一般式(3)においてn=5、m=1、Y²=tert-ブチルである環状フェノール硫化物(I)3.04gを単離した。tert-ブチルフェノ-

ル基準の単離収率は5%であった。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正内容】

【0035】この生成物(IV)は、一般式(3)において、 $m=1$ 、 $n=6$ 、 $Y^2=tert$ -ブチル基の環状フェノール硫化物である。この生成物(IV)の分析値を以下に示す。 1H NMR ($CDCl_3$) δ : 9.18 (s, 1, OH), 7.59 (s, 2, ArH), 1.23 (s, 9, C(CH_3)₃) ppm, ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ : 155.3, 144.4, 135.4, 120.4 (Ar), 34.2 ($C(CH_3)_3$), 31.3 ($C(CH_3)_3$) ppm, MS m/z : 1080 (M^+)、元素分析値 % 理論値 for $C_{44}H_{56}O_4S_4$: C, 66.62; H, 6.71; S, 17.79、測定値: C, 66.20, H, 6.57; S, 17.12

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正内容】

【0036】実施例5

4-tert-オクチルフェノール47.7g(純度95%)に、単体硫黄10.6g及び水酸化ナトリウム4.4gを加えた。窒素気流中、攪拌しながら、この懸濁液を130°Cに保ち、2時間反応させた。この時、反応混合物の色は濃い赤(5R 2.5/9)であった。さらに、170°Cに昇温し、2時間、またさらに250°Cに昇温し3時間30分反応させた。この間、反応により生成する水および硫化水素を除去した。反応混合物の色相はごく暗い赤色(5R 2/2.5)であった。反応中留出した水は約1.5gであり、反応で生成した硫化水素は約5gであった。この反応混合物にエーテル層からエーテルを留去して得られた反応混合物の質量分析の結果、一般式(3)において $n=4$ 、 $m=1$ 、 $Y^2=tert$ -オクチルを主成分とし、 $n=3 \sim 7$ に分布を持つ環状フェノール硫化物の混合物の生成が認められた。この反応混合物をさらにシリカゲルクロマトグラフィー(ヘキサン/クロロホルム)により分割し、粗生成物を得、これをクロロホルム/アセトンから再結晶させたところ、一般式(3)において $n=4$ 、 $m=1$ 、 $Y^2=tert$ -オクチルである環状フェノール硫化物(V)2.98gを単離した。tert-オクチルフェノール基準の単離収率は8%であった。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正内容】

【0041】この生成物(VII)は、一般式(1)において、 $m=1$ 、 $n=4$ 、 $X=メチル基$ 、 $Y^1=tert$ -ブチル基の環状フェノール硫化物である。以下に物性を示す。無色透明結晶、融点: 295~298°C、MS m/z : 776 (M^+)、 1H NMR ($CDCl_3$) δ : 7.44 (s, 2, ArH), 3.45 (s, 3, OCH_3), 1.24 (s, 9, C(CH_3)₃) ppm, ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ : 158.5, 145.9, 131.3, 129.1 (Ar), 59.0 (OCH_3), 34.1 ($C(CH_3)_3$), 31.2 ($C(CH_3)_3$) ppm, IR (KBr) ν : 2962 (CH伸縮), 1579, 1543 (芳香族CC伸縮) cm⁻¹、元素分析値 % 理論値 for $C_{44}H_{56}O_4S_4$: C, 68.00; H, 7.26; S, 16.50、測定値: C, 67.97; H, 7.24; S, 16.35

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正内容】

【0048】実施例13

実施例1において水酸化ナトリウムの代わりに水酸化リチウムを用い、また、テトラエチレンジコールジメチルエーテルおよびテトラデカンを混合溶媒として50mL用いた以外は実施例1と同様にして、4-tert-ブチルフェノール90.3g、単体硫黄57.6g、水酸化リチウム(1水和物)3.85gを反応させた。反応混合物を加水分解し、エーテル抽出、エーテル留去の後、クロロホルムに溶解させ、カラムクロマトグラフィー(ヘキサン/クロロホルム)を行った。質量分析の結果、一般式(3)において $n=5 \sim 12$ に分布を持つ環状フェノール硫化物の混合物を含むフラクションが認められた。このフラクションをGPC(クロロホルム)によりさらに分割したところ、一般式(3)において $n=8$ 、 $m=1$ 、 $Y^2=tert$ -ブチル基である目的生成物の5, 11, 17, 23, 29, 35, 41, 47-オクタ-tert-ブチル-49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56-オクタヒドロキシー-2, 8, 14, 20, 26, 32, 38, 44-オクタチア[4.3.1.1^{3,7}1^{9,13}1^{15,19}1^{21,25}1^{27,31}1^{33,37}1^{39,43}]ヘキサベンタコンク-1(49), 3, 5, 7 (56), 9, 11, 13 (55), 15, 17, 19 (54), 21, 23, 25 (53), 27, 29, 31 (52), 33, 35, 37 (51), 39, 41, 43 (50), 45, 47-テトラコサエン(XIII)0.97gが得られた。この化合物(XIII)の物性を以下に示す。MS m/z : 1440

(M⁺)、元素分析値 % 理論値 for C₈₀H₉₆
O₈S₈: C, 66.62; H, 6.71; S, 17.7
9、測定値: C, 66.25; H, 6.67; S, 17.20